



特 許 願

(2,000円) (特許法第38条ただし書の規定による特許出願)

昭和59年 6 月 22 日

特許庁長官 青 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

コライロロイ
高耐食性フェライトステンレス鋼

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者の住所氏名

〒100 東京都千代田区八幡区鉄電町1丁目67-20
安 保 秀 雄 (ほか2名)

4. 特許出願人

東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(665) 新日本製鐵株式会社
代表者 平 井 富 三 郎

5. 代理人 千100

東京都千代田区丸の内二丁目4番1号
丸ノ内ビルディング339区(TEL)201-4818・215-1088
弁理士 (6480) 大 関 和 夫

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 51-1312

④ 公開日 昭51. (1976) 1. 8

② 特願昭 49-71640

② 出願日 昭49. (1974) 6. 22

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

7107 42
6547 42

⑤ 日本分類

10 J 172
10 J 5

⑥ Int. Cl?

C22C 38/26

明 細 書

1. 発明の名称

高耐食性フェライトステンレス鋼

2. 特許請求の範囲

(1) 重量パーセントにてCr 12~30%、Mo 0.2~5%、C 0.02%以下、N 0.02%以下、Si 0.4%以下、Mn 0.2%以下、P 0.03%以下、S 0.010%以下およびNb 0.02~0.50%を含み残部鉄および不可避免的不純物からなり、その際 $\frac{Nb}{C+N} = 6 \sim 25$ であることを特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼。

(2) 重量パーセントにてCr 12~30%、Mo 0.2~5%、C 0.02%以下、N 0.02%以下、Si 0.4%以下、Mn 0.2%以下、P 0.03%以下、S 0.010%以下およびNb 0.02~0.50%を含み、更にV 0.1~2.0%を含み残部鉄および不可避免的不純物からなり、その際 $\frac{V+Nb}{C+N} = 10 \sim 40$ であることを特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐食性の優れたフェライトステンレス鋼に関するものである。

ステンレス鋼はフェライト系(Fe-Cr系)とオーステナイト系(Fe-Cr-Ni系)に大きく分類できるが、オーステナイト系はフェライト系に比べ耐食性、溶接性および加工性が優れるため、高級耐食性鋼用として広く使用されている。しかしながらオーステナイト系には資源的に割高のニそのあるNiを使用していることと、応力腐食割れ感受性が大きいという問題がある。したがって資源の有効利用と鋼特性の観点から耐食用ステンレス鋼はフェライト系を適用して行くべきと考えらるべきであろう。

これまでフェライト系ステンレス鋼の使用を阻んでいた最大の原因はオーステナイト系ステンレス鋼に比して溶接性と加工性が劣る理由であつた。しかしながら最近ではフェライト系ステンレス鋼はC、Nを低減させることにより靱性と加工性が向上することが知られ、しかもそれとまつわるC、Nの低減技術も製鋼技術の進歩によつて解消され、

オーステナイト系ステンレス鋼のごとき高級耐食性鋼として容易に製造される可能性もでてきている。

CとNの低減は第1図で示すように鋼の韌性を向上させるが、その効果は徐冷却あるいは再加熱処理によつて鋼を製造する場合に第2図で示すように消滅される。したがつて単にCとNを低減して鋼を製造したのでは、スラブのように質量が大きい鋼片あるいは板状作業で熱を受けた溶接熱影響部では必然的に徐冷却となつて脆化し割れを起す等製造上あるいは使用上に致命的な問題があつた。

これらの脆化問題について、本発明者らは現象の解明および脆化防止方法について検討を重ねた結果、NbあるいはNb-Vの添加が有効であることを知見した。高純Cr系ステンレス鋼は徐冷却あるいは再加熱処理を行なうと、第8図の写真に示すように、粒界に脆い炭化物が析出し、これが、外部応力が加わつたときクラックの起点となり著しい脆化をもたらしている。したがつて脆化を防

止するためには、このような炭化物の粒界析出を抑制する方法が考えられ、先ず本発明者らはC、Nと親和力の強いNb、Ti、Zr、Vを利用してC、Nを固定することを検討した。その結果いずれの元素の添加によつても第9図に示すように徐冷却あるいは再加熱処理においても粒界析出を防止できることがわかつた。しかし韌性という面では第3図に示すように各添加元素間に大きな相異が認められ、中でもNbが最も効果的で次いでVが有効であることを知見した。

これに対しTi、Zrの韌性向上効果は認められず、その理由はおそらくTi、Zrそのものによる脆化がC、Nの固定による韌性向上を打消しているものと考えられる。

本発明はこのように知見に基づいて新成した耐食性と韌性のすぐれたフェライト系ステンレス鋼に関するものでその要旨とするところは、

(1) 重量パーセントにてCr 12~30%、Mo 0.2~5%、C 0.02%以下、N 0.02%以下、Si 0.4%以下、Mn 0.2%以下、P 0.03%以下、

S 0.010%以下およびNb 0.02~0.50%を含み残部鉄および不可避免的な不純物からなり、その際 $\frac{Nb}{C+N} = 6 \sim 25$ であることを特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼。

(2) 重量パーセントにてCr 12~30%、Mo 0.2~5%、C 0.02%以下、N 0.02%以下、Si 0.4%以下、Mn 0.2%以下、P 0.03%以下、S 0.010%以下およびNb 0.02~0.50%を含み、更にV 0.1~2.0%を含み残部鉄および不可避免的な不純物からなり、その際 $\frac{V+Nb}{C+N} = 10 \sim 40$ であることを特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼。

にある。

本発明に係るステンレス鋼の構成成分を上記のように限定した理由は次の通りである。
Cr: Crは耐食性を高める主要な元素で、第4図に示すように、12%から30%までは合金量とともに真価電位すなわち耐食性を向上するが、30%を超えると飽和し逆する。一方低温韌性についても12~30%の間ではほとんど一定であ

るが30%を超えると急激に劣化する。したがつて本発明ではCrの含有量を耐食性と韌性にかよぼす効果から12%~30%の範囲に限定した。
Mo: 耐食性を向上させる元素であるが5%を超えるとその効果が飽和するため0.2%~5%の範囲に限定した。

C、N: C、Nについては第1図に示したように韌性および耐粒界腐食性を劣化させる作用があり、出来るだけ低くすることが望ましい。しかし後述べる炭化物安定化元素のNbあるいはVを有効に作用させるためにはある程度のC、N含有量を許容させる必要がある。第5図は安定化元素Nbを添加した時の韌性および粒界腐食性に対するC、Nの影響を示すもので、すなわち、Nbを含有する鋼においてCおよびNの夫々単独添加では0.02%を超すと韌性と耐粒界腐食性を劣化しまたC+Nの複合添加では0.03%を超すと同様韌性と耐粒界腐食性を劣化する。したがつてCとNの含有量の上限を単独では0.02%、複合では0.03%とした。

Si、Mn、P：これらの元素の影響は第6図に示すように靱性に対して悪影響をおよぼすのである。したがって常温で充分な靱性を保持するためには、Si 0.4%、Mn 0.2%、P 0.03%を上限としなければならない。

S：靱性に対してはそれ程影響しないが、耐食性と共に耐孔食性にも悪影響を及ぼすので0.010%以下とした。

Nb、V：Nb、Vについては前述したようにNbは0.02~0.5%またVは0.1~2.0%でC、Nを固定しかつ製造性および溶接性を著しく向上させるにきわめて有効な元素である。しかしその働き方には第7図に示すように $\frac{Nb\%}{C\%+N\%}$ あるいは $\frac{Nb\%+V\%}{C\%+N\%}$ で最適値が存在する。すなわちNb単独では $\frac{Nb\%}{C\%+N\%} = 6 \sim 25$ で良好な靱性と耐酸界腐食性が得られ、またNb、Vの複合添加でも $\frac{Nb\%+V\%}{C\%+N\%} = 10 \sim 40$ で所期の特性が得られる。なおここでNbとVの添加方法について付言すると、Nb単独では靱性に対する最適値が耐酸界腐食性に対するそれよりも多少小さくなつてい

る。一方Vと複合添加すると最適値の巾がかなり広がる特徴が認められるようになる。したがってNb単独では最良の靱性を得た状態では耐酸界腐食性に多少欠けるところがあるので、高度の耐酸界腐食性を要求される場合にNb、Vの複合添加が好ましい。

本発明に従つたフェライト系ステンレス鋼は、転炉、電気炉等で溶製された鋼を造塊、分塊あるいは連続鍛造工程を経てスラブとし、さらに熱間圧延する通常の工程に従つて製造される。

次に本発明鋼の実施例を表1、2、3に示す。尚比較のため従来からよく使用されている規格鋼種のオーステナイト系ステンレス鋼の性質を揭示した。すなわち本発明のフェライト系ステンレス鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼に比して、耐食性については母材、溶接熱影響部を問わず格段に優れておりまた靱性に著しく優れた母材を提供するものである。

表1 本発明鋼の実施例—化学成分—

試料	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo	Nb	V	N	$\frac{Nb}{C+N}$	$\frac{Nb+V}{C+N}$
本 発 明 鋼	A	0.003	0.12	0.07	0.019	—	13.1	2.4	0.11	—	0.010	8.5
	B	0.009	0.31	0.15	0.023	—	19.3	1.8	0.49	—	0.006	32.6
	C	0.018	0.27	0.10	0.020	—	25.3	4.1	0.26	0.020	0.008	17.7
	D	0.007	0.24	0.17	0.017	—	28.7	0.8	0.20	—	0.009	12.5
	E	0.023	0.19	0.12	0.017	—	28.4	8.1	0.34	—	0.005	12.1
	F	0.008	0.20	0.12	0.024	—	21.8	2.2	0.21	0.017	0.005	20.3
	G	0.011	0.21	0.10	0.021	—	27.5	1.5	0.43	—	0.009	21.5
	H	0.008	0.18	0.11	0.027	—	20.9	0.9	0.25	0.042	0.011	35.3
SUS304	0.04	0.61	1.57	0.023	8.4	18.5	—	—	—	0.025	—	—
" 347	0.05	0.73	1.33	0.025	11.3	18.2	—	0.70	—	0.027	—	—
" 316	0.05	0.71	1.49	0.027	18.2	17.1	2.4	—	—	0.021	—	—
" 310S	0.04	0.58	1.61	0.021	19.7	25.2	—	—	—	0.025	—	—

表 2 本発明例の実施例 - 機械的性質 -

試 料		母 材 特 性					熱 処 理 後 特 性							
		引 張 特 性			2mmVシャルピー特性		引 張 特 性			2mmVシャルピー特性				
										HAZ		Bond		
		耐力 kg/mm ²	引張強さ kg/mm ²	伸び %	vEshell (kg・m)	vTrs (℃)	耐力 kg/mm ²	引張強さ kg/mm ²	伸び %	vEshell (kg・m)	vTrs (℃)	vEshell (kg・m)	vTrs (℃)	
本 発 明 例	A	27.3	35.2	42.8	32.4	-57	28.1	35.3	34.3	28.3	-32	24.1	-27	
	B	29.4	38.7	40.1	30.2	-27	30.7	37.8	32.4	26.4	-20	21.8	-15	
	C	37.5	48.6	35.4	27.5	-15	36.2	40.3	29.8	28.8	-7	17.6	+5	
	D	26.3	39.1	41.3	31.1	-28	28.4	40.2	38.8	25.7	-11	21.3	-13	
	E	38.9	45.4	35.7	25.3	-7	35.6	42.7	28.9	20.0	+5	18.4	+18	
	F	32.6	41.5	38.0	28.2	-32	31.7	40.0	25.4	22.5	-23	19.4	-9	
	G	38.4	42.2	37.8	31.4	-43	38.1	48.2	29.1	26.8	-31	22.5	-12	
	H	27.4	39.9	40.7	27.1	-19	28.9	41.1	38.4	28.4	-3	18.8	+5	
SUS304		24.3	57.3	68.4	29.4	<-196	25.4	58.4	57.3	24.8	<-196	22.1	<-196	
" 347		23.4	62.4	56.3	25.8	"	27.7	68.2	58.8	28.3	"	25.7	"	
" 316		25.7	57.3	61.3	28.2	"	26.1	57.4	58.3	21.4	"	21.3	"	
" 310S		27.2	60.3	52.3	28.8	"	28.3	60.1	49.3	28.5	"	17.5	"	

表 3 本発明例の実施例 - 耐食性 -

試 料	母 材 の 耐 食 性		TIG溶接部の耐食性
	応力腐食割れ試験 (42%MgCl ₂ 溶液中) (応力:耐力)		
A	>500 hr 割れ発生せず		粒界腐食なし
B	"		"
C	"		"
D	"		"
E	"		"
F	"		"
G	"		"
H	"		"
SUS304	1 hr	破断	粒界腐食あり
" 347	3 hr	"	粒界腐食なし
" 316	4 hr	"	粒界腐食あり
" 3108	36 hr	"	"

遷移温度 (vTrs) に対する C、N の影響、第 2 図は vTrs に対する熱処理条件の影響、第 3 図は徐冷材の vTrs に対する Nb、Ti、Zr、V の効果、第 4 図は耐食性、vTrs に対する Cr の効果、第 5 図は Nb 添加材の耐食性、vTrs に対する C、N の影響、第 6 図は vTrs に対する Si、Mn、P の影響、第 7 図は耐食性、vTrs に対する Nb、V の効果をそれぞれ示す図表である。第 8 図の写真は徐冷材の光学顕微鏡組織、第 9 図の写真は徐冷材の組織に対する Nb、Ti、Zr、V の効果を示したものである。

第 8 図: 供試材 0.007% C - 0.005% N - 1.1% Mo (王水腐食)

第 9 図: 供試材 0.006% C - 0.007% N - 2.1% Cr - 1% Mo (王水腐食)

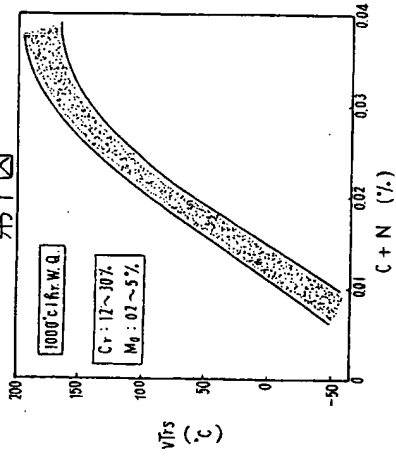
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は JIS 4 号シャルピー試験より求めた破面

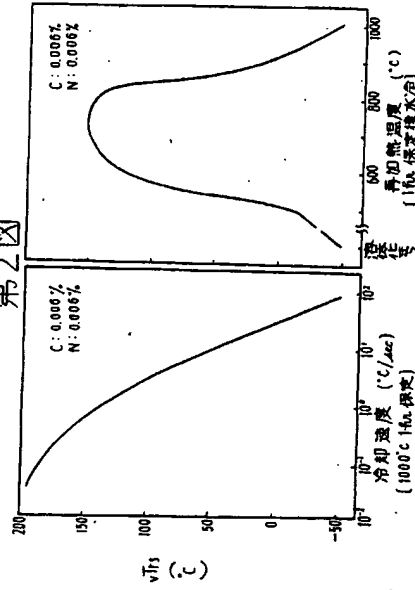
特許出願人 新日本製鐵株式会社

代理人 大 関 和 夫

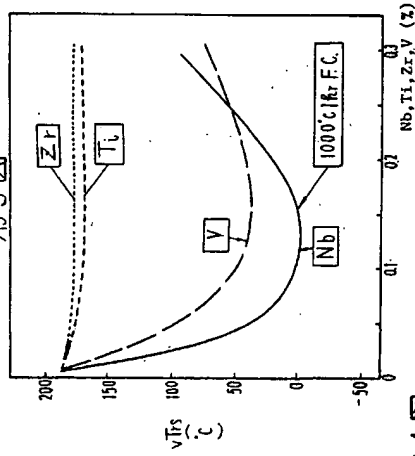
第1图



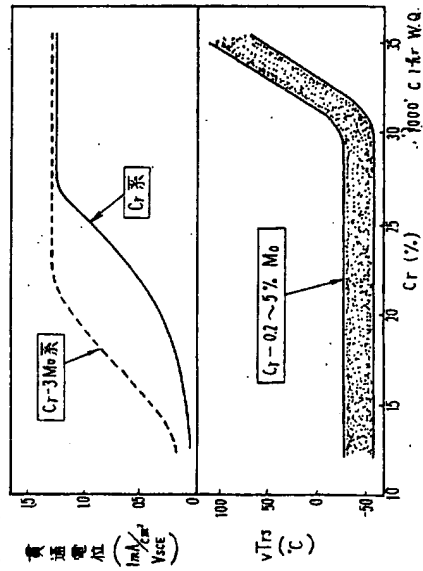
第2图



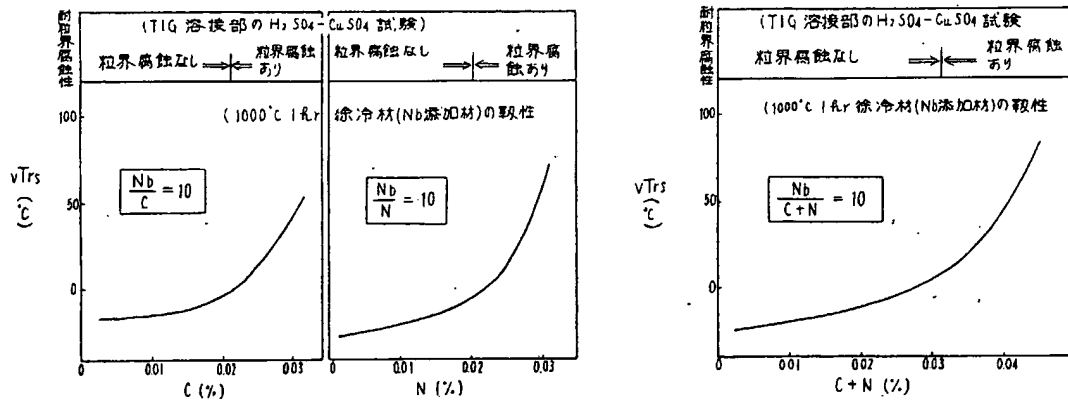
第3图



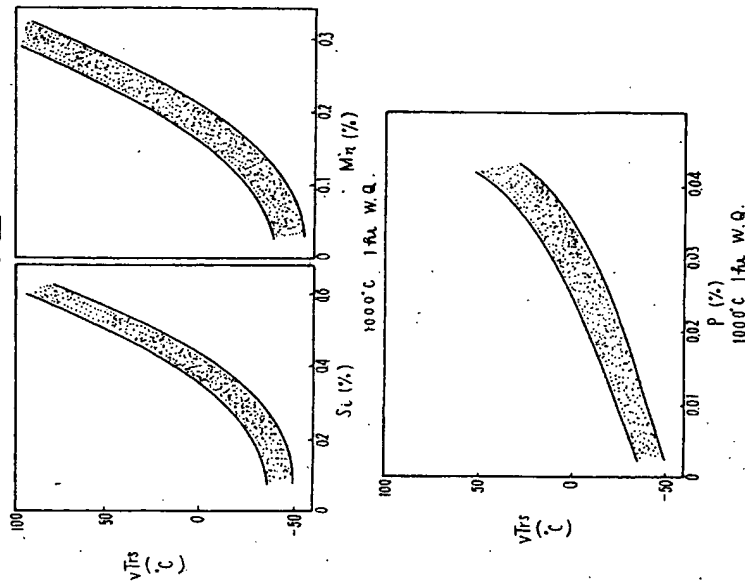
第4图



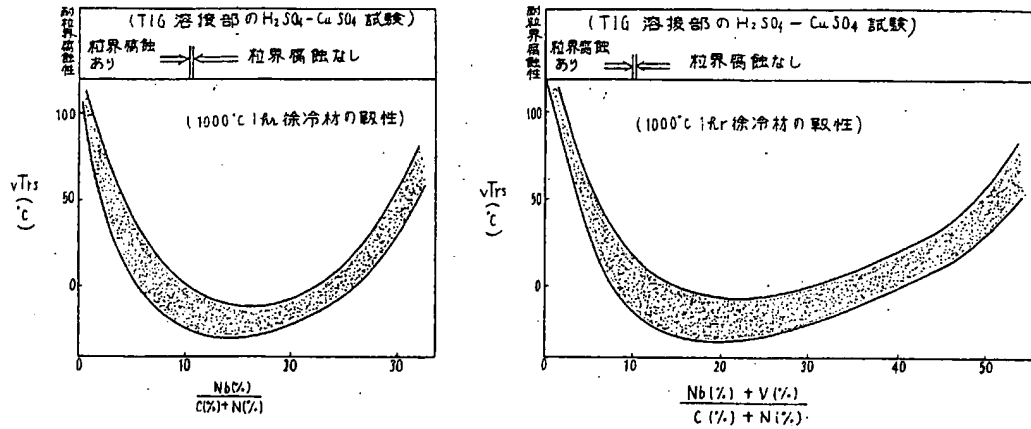
第5図



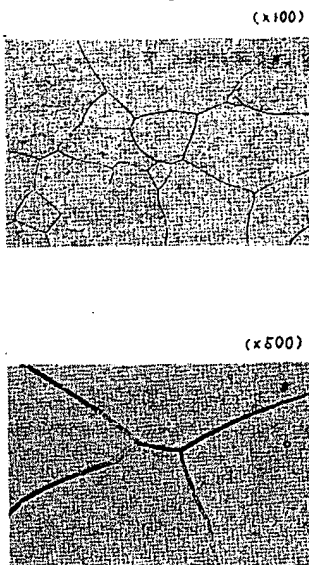
第6図



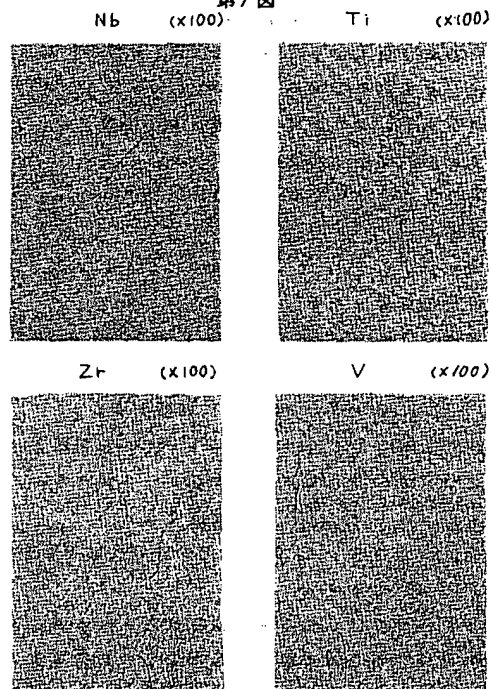
第7図



第8図



第9図



6. 添付書類の目録

- | | |
|----------|----|
| (1) 明細書 | 1通 |
| (2) 図面 | 1通 |
| (3) 願書副本 | 1通 |
| (4) 委任状 | 1通 |

7. 前記以外の発明者

福岡県宗像郡宗像町大字自由ヶ丘9丁目15-16
 岡 崎 隆
 福岡県北九州市小倉区大字鶴力60番地
 中 沢 鐵 雄

特許 昭51-1312 (B)

手続補正書 (自発)

昭和50年8月8日

特許庁長官 齊藤英雄殿

1. 事件の表示

昭和49年特許願第071640号

2. 発明の名称

高耐食性フェライトステンレス鋼

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区大手町二丁目6番3号
 (885) 新日本製鐵株式会社
 代表者 平井富三郎

4. 代理人 平 100

東京都千代田区丸の内二丁目4番1号
 丸ノ内ビルディング339区(TEL)201-4818・215-1088
 弁理士(6480) 大関和夫

5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄、図面

7. 補正の内容

1. 特許請求の範囲を別紙の如く補正する。

2. 明細書2頁下から3行〜末行「……境界に脆い……をもたらししている。」を「境界にCr炭化物が析出し、これが脆いx相の析出を誘発する。このx相が外部応力が加わったとき、クラックの起点となり、著しい脆化をもたらししている。」に補正する。

3. 同4頁1行「……このような」の次に「脆いx相析出の誘因となる」を挿入する。

4. 同4頁下から2行「C 0.02%以下、N 0.02%以下」を「C 0.003~0.020%, N 0.003~0.020%, C+N 0.006~0.030%」に補正する。

5. 同5頁6行「C 0.02%以下、N 0.02%以下」を「C 0.003~0.020%, N 0.003~0.020%, C+N 0.006~0.030%」に補正する。

6. 同6頁末行「0.03%とした。」の次に下記を挿入。

「一方CとNは低くするほど靱性は良くなるが、極端に低減すると第5図に示したように靱性はかえって劣化するようになる。これはNbあるいは

Vの炭素化合物そのものが靱性の安定化に寄与しているためと推定される。したがってこのような観点からCとNの含有量の下限を単独では0.003%適合では0.004%とした。」

7. 第5図を別紙の如く補正する。



特許請求の範囲

(1) 重量パーセントにてCr 12~30%, Mo 0.2~5%, C 0.003~0.020%, N 0.003~0.020% で $C+N$ 0.006~0.030%, Si 0.4% 以下, Mn 0.2% 以下, P 0.03% 以下, S 0.010% 以下およびNb 0.02~0.50% を含み残部鉄および不可避の不純物からなり、その鉄 $\frac{Nb}{C+N} = 6 \sim 25$ であることを特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼。

(2) 重量パーセントにてCr 12~30%, Mo 0.2~5%, C 0.003~0.020%, N 0.003~0.020% で $C+N$ 0.006~0.030%, Si 0.4% 以下, Mn 0.2% 以下, P 0.03% 以下, S 0.010% 以下およびNb 0.02~0.50% を含み、更にV 0.1~2.0% を含み残部鉄および不可避の不純物からなり、その鉄 $\frac{V+Nb}{C+N} = 10 \sim 40$ であることを特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼。

第5図

